Beitrag zur Kenntnis

der

Hydroxylaminderivate

des α-Naphtylphenylketons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Carl Lauterwein

aus Ravensburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Mai 1895.

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1895.

Beitrag zur Kenntnis

der

Hydroxylaminderivate

des α-Naphtylphenylketons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Carl Lauterwein

aus Ravensburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Mai 1895.

Erlangen.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1895.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Prof. Dr. E. Beckmann.

Meinen theueren Eltern

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nach der Theorie von Hantzsch[1]) werden die Ketoxime von der allgemeinen Formel $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!>\!C{=}NOH$ eingeteilt in stabile (anti)-(α)-Ketoxime:

$$\begin{matrix} X{-}C{-}Y \\ \quad\quad\| \\ HO{=}N \end{matrix}$$

und in labile (syn)-(β)-Ketoxime:

$$\begin{matrix} X{-}C{-}Y \\ \quad\quad\| \\ \quad N{-}OH. \end{matrix}$$

Die Beckmann'sche Umlagerung gestattet nun die Konfiguration dieser stereoisomeren Ketoxime zu erkennen. Das Hydroxyl desselben wird demjenigen Radical zugewandt sein, welches mit ihm seinen Platz vertauscht; also bei der Spaltung des Säureamids in der entstandenen Aminbase erscheint.

Der Fall, dass jedes der beiden Ketoxime glatt jedes der beiden verschiedenen Säureamide erzeugt, ist gerade nicht häufig; da bei der Beckmann'schen Umlagerung in der Regel nur das eine Ketoxim glatt das betreffende Säureamid liefert; doch kann hier nachgewiesen werden, dass dabei schon eine partielle Umwandlung des betreffenden Oxims in sein Raumisomeres stattgefunden hat, wie z. B. bei Tolylphenylketoxim.

Hieraus ersieht man, dass die Beckmann'sche Umlagerung nicht nur die Konfiguration der stereoisomeren Ketoxime erkennen lässt, sondern auch zu bestimmen gestattet,

1) Bericht d. deutsch. chem. Gesellsch. 24, 22.

welches der beiden stereoisomeren Ketoxime die stabile Form darstellt.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche zeigen, dass dieselben analog der von Hantzsch aufgestellten Theorie verlaufen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Beckmann habe ich ein α-Naphtylphenylketoxim hergestellt und dasselbe einer näheren Untersuchung unterzogen.

Zugleich wurde sowohl das Ketoxim selbst, als auch Derivate desselben mit umlagernden Agentien und Spaltungsmitteln behandelt.

Oximierung von α-Naphtylphenylketon.

Bei der Darstellung dieses Ketoxims zeigte sich, dass es von wesentlichem Vorteil ist, wenn Hydroxylaminchlorhydrat in stark alkalischer Lösung auf das Keton einwirkt, wie dieses schon Auwers[1]) bei der Darstellung von Tolylphenylketon konstatiert hat.

Es wurde versucht, das Ketoxim auf folgende verschiedene Weisen darzustellen:

1. Molekulare Mengen von α-Naphtylphenylketon und Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wässrig-alkoholischer Lösung mit und ohne Kaliumhydroxyd bei Zimmertemperatur einige Tage digeriert. Es fand keine Einwirkung statt.

2. Derselbe Versuch, auf dem Wasserbade ausgeführt, war resultatlos.

3. Gleiche Gewichtsmengen von α-Naphtylphenylketon und Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wässrig-alkokolischer Lösung ohne Kaliumhydroxyd; dann bei einem weiteren Versuche mit Natriumkarbonat bei Zimmertemperatur einige Tage digeriert. Es ist ebenfalls keine Veränderung eingetreten.

4. Diese beiden letzten Versuche, auf dem Wasserbade ausgeführt, waren ebenfalls resultatlos.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 604.

5. Gleiche Gewichtsmengen Keton und Hydroxylaminchlorhydrat wurden in wässrig-alkoholischer Lösung mit 1,7 Teilen Kaliumhydroxyd 14 Tage bei Zimmertemperatur digeriert. Doch konnte auch hier keine Oximbildung konstatiert werden.

6. Wurde aber der ad 5 angegebene Versuch auf dem Wasserbade ausgeführt, so fand sofort Einwirkung statt.

7. Die ad 5 und 6 angestellten Versuche verliefen bei Anwendung von Natriumaethylat an Stelle von Kaliumhydroxyd ganz analog.

Zur Darstellung des Ketoxims wurden gleiche Gewichtsmengen α-Naphtylphenylketon und Hydroxylaminchlorhydrat mit 1,7 Teilen Kaliumhydroxyd in wässrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade ca. zwei Stunden erhitzt. Hierauf wurde der grössere Teil des Alkoholes abgedunstet, nun mit Wasser verdünnt und Kohlensäure eingeleitet. Der ausgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen, letzterer gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhielt man einen gelblich-weissen Körper vom Schmelzpunkte 125°—154°.

Durch Behandeln mit wenig Alkohol wurde demselben der Farbstoff grösstenteils entzogen.

Um festzustellen, dass hier eine Oximierung stattgefunden hat, wurde folgender Versuch angestellt:

Der Körper wurde in einigen Tropfen Alkohol gelöst und nun viel überschüssige Natronlauge zugegossen. Hiebei blieb die Flüssigkeit klar, während unter denselben Bedingungen bei absichtlich zugesetztem Keton eine starke milchige Trübung eintrat.

Das Ketoxim vom Schmelzpunkte 125°—154° wurde in Eisessig gelöst und mit Wasser fraktionsweise ausgefällt.

Es wurde bei den einzelnen Fraktionen zwar eine Änderung des Schmelzpunktes konstatiert; doch wurden keine befriedigenden Resultate erzielt:

Fraktion	I	Schmelzpunkt	132°—154°
„	II	„	135°—154°
„	III	„	139°—154°
„	IV	„	141°—154°.

Die Beschaffenheit der Substanz lässt somit wohl schliessen, dass hier ein Gemisch von isomeren Ketoximen vorliegt und dass das niedrig schmelzende Ketoxim sich schwer von dem hoch schmelzenden trennen lässt.

Es wurden weitere Versuche angestellt, ein glatt schmelzendes Ketoxim zu erhalten:

1. Das Ketoxim (Schmelzpunkt 125°—154°) wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Hydroxylaminchlorhydrat im geschlossenen Rohre bei 140° drei Stunden erhitzt. Es zeigte sich keine Veränderung des Schmelzpunktes.

2. Der Körper wurde in Benzol gelöst und in der Wärme trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Verdunsten des Benzols wurde mit Äther aufgenommen, mit Natriumcarbonatlösung behandelt und der Äther gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten desselben wurde ein Körper vom Schmelzpunkte 150°—154° erhalten.

Ein glatt schmelzendes Ketoxim wurde zuletzt aus dem Benzoylderivat erhalten.

α-Naphtylphenylketoxim (Schmelzpunkt 125°—154°) wurde mit der molekularen Menge Benzoylchlorid und einer hinreichenden Menge Kalilauge einige Zeit geschüttelt. Die Reaktion tritt in Kürze unter ziemlicher Erwärmung ein. Das erhaltene Produkt wurde mit Äther aufgenommen, letzterer gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten desselben erhielt man ein gelbliches Öl, welches beim Reiben mit einem Glasstabe allmählig fest wurde.

Der Körper wurde auf Thon gebracht und mit Petroläther behandelt, um anhaftendes Benzoylchlorid zu entfernen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erzielte man farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 100°—111°.

Das so gewonnene Benzoylderivat wurde mit Natriumalkoholat behandelt und nach einiger Zeit die Lösung mit Wasser verdünnt und Kohlensäure eingeleitet. Der ausgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten desselben erhielt man einen Körper, welcher nach öfterem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther-Mischung bei 154° glatt schmolz. (Die zuerst sich ausscheidenden Krystalle zeigten verschiedenen Schmelzpunkt: davon abgegossen, lieferte erst die dritte Krystallisation das glatt schmelzende Oxim in grösserer Menge.

I. α-Naphtylphenylketoxim, Schmelzpunkt 154°.

Das auf oben beschriebene Weise rein dargestellte Ketoxim vom Schmelzpunkte 154° war in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich: schwieriger in Petroläther. In Kalilauge dagegen sehr schwer löslich.

Die Umsetzung bei der Oximierung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-C_{10}H_7 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; O + NH_2HO \\ C_6H_5-C-C_{10}H_7 \\ \quad\quad\;\; N \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; OH. \end{array} = \quad + H_2O$$

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig (Gefriermethode) ergab folgende Resultate:

	Subst.	Lösungsm.	Erniedr.	Mol.-Gew.	Ber.
I.	0,1504	20	0,115	255	247
II.	0,2360	20	0,176	261	—
III.	0,3244	20	0,238	265	—

Die Analyse ergab:

I. 0,28285 gr Substanz gaben 0,8576 gr Kohlensäure und 0,1364 gr Wasser.

II. 0,28355 gr Substanz gaben 13,6 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 749 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{13}ON$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,59%	82,69%
H = 5,26%	5,35%
N = 5,66%	5,53%

1) Umlagerung von α-Naphtylphenylketoxim.

α-Naphtylphenylketoxim vom Schmelzpunkte 154° wurde mit absolutem Äther, den man zuvor mit Phosphorpentachlorid getrocknet hatte, bis zur Lösung übergossen und hierauf PCl_5 im Überschuss zugesetzt. Ausser schwacher Gelbfärbung wurde innerhalb zehn Minuten keine Einwirkung beobachtet. Die vor Feuchtigkeit gut geschützte Lösung wurde einige Minuten auf dem Wasserbade aufgekocht und nun auf Eis gegossen. Nach kurzer Zeit hatte sich ein schwach gelb gefärbter Körper ausgeschieden. Derselbe wurde mit Äther aufgenommen, letzterer gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten desselben erhielt man einen Körper, welcher nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther einen Schmelzpunkt von 160° hatte.

Das Gemisch dieses Körpers mit dem Ketoxim (Schmelzpunkt 154°) schmilzt bei 125°—130°, so dass Identität nicht vorhanden ist.

Der durch Behandeln mit PCl_5 erhaltene Körper wurde in Aceton gelöst und mit Silberoxyd zusammengeschüttelt. Nach sechsstündigem Stehen unter zeitweiligem Umschütteln wurde filtriert. Beim Verdunsten des Filtrates erhielt man Körper vom Schmelzpunkte 160°. Dieser letztere mit dem oben erhaltenen zusammengeschmolzen, lieferte ebenfalls den Schmelzpunkt 160° (die bei dem Umlagerungsprodukt zuerst beobachtete Chlorreaktion war bei einer wiederholten, sorgfältigen Darstellung nicht mehr nachzuweisen.

Der Körper (Schmelzpunkt 160°) krystallisierte in feinen Nadeln und war in Benzol und Äther leicht löslich.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig (Gefriermethode) ergab folgende Resultate:

	Subst.	Lösungsm.	Erniedr.	Mol.-Gew.	Ber.
I.	0,0816	20	0,061	260	247
II.	0,1593	20	0,124	250	—
III.	0,2291	20	0,184	242	—

Die Analyse ergab:

0,1682 gr Substanz gaben 8,2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 743 mm Druck.

Berechnet für $C_{17}H_{13}ON$:

Berechnet:	Gefunden:
$N = 5{,}66\%$	$N = 5{,}58\%$.

Da hier ein asymmetrisches Ketoxim vorliegt, so muss dasselbe nach der Beckmann'schen Umlagerung mit Phosphorpentachlorid strukturisomere Säureamide liefern. Um nun festzustellen, welches von diesen beiden hier vorliegt, wurden diese Amide synthetisch dargestellt.

a) α-Naphtoesäureanilid [1]).

1 gr α-Naphtoesäure und 1.2 gr Phosphorpentachlorid wurden in einem Fraktionierkölbchen unter vermindertem Drucke auf dem Wasserbade erhitzt, wobei Phosphoroxychlorid und Salzsäure entweicht, während sich das Chlorid der Säure bildete. Dasselbe wurde mit Äther aufgenommen, einer molekularen Menge Anilin und genügender Menge Kalilauge versetzt, wobei sich nach einigem Schütteln ein Körper ausschied. Derselbe wurde gewaschen und auf Thon getrocknet. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther zeigte der Körper den Schmelzpunkt 160°.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. I, 42.

b) Benznaphtalid [1]).

α-Naphtalamin wurde in wenig Äther gelöst und Kalilauge zugesetzt. Darauf wurde die molekulare Menge Benzoylchlorid zugefügt. Nach kurzer Zeit hatte sich ein Körper ausgeschieden. Derselbe wurde mit Äther aufgenommen, letzterer gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten desselben erhielt man einen Körper, welcher bei 158° schmilzt.

Der Körper war in Äther schwer löslich; beinahe unlöslich in Petroläther und krystallisierte in schönen büschelförmigen Nadeln.

Das Umlagerungsprodukt des α-Naphtylphenylketoxims (Schmelzpunkt 160° zeigte, mit dem Benznaphtalid zusammengeschmolzen, den Schmelzpunkt 128°—130°.

Wurde dagegen das Umlagerungsprodukt mit dem Anilid der α-Naphtoësäure zusammengeschmolzen, so war der Schmelzpunkt bei 160° vollkommen glatt. Somit dürfte in diesem Falle Identität vorhanden sein.

Durch diese Versuche ist wohl erwiesen, dass hier das stabile (anti-) α-Naphtylphenylketoxim vorliegt, welches bei der Beckmann'schen Umlagerung in das Anilid der α-Naphtoesäure übergeht.

Der Vorgang wird durch folgende Formel veranschaulicht:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5- & C- & -C_{10}H_7 & HO- & C- & -C_{10}H_7 \\ & \| & & & \| & \\ HO- & N & = & C_6H_5- & N & = \end{array}$$

$$C_6H_5NH\,CO\cdot C_{10}H_7.$$

2) Verhalten von α-Naphtylphenylketoxim gegen alkoholisches Ammoniak.

Das Ketoxim (Schmelzpunkt 154°) wurde mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf dem Wasserbade drei Stunden erhitzt. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung wurde mit Äther aufgenommen, letzterer

1) Ann. 208, 324.

gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten erhielt ich das Ketoxim vom Schmelzpunkte 154° zurück.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Ketoxim im Schiessofen bei 190° sechs Stunden mit alkoholischem Ammoniak erhitzt. Doch wurde auch hier das Ketoxim (Schmelzpunkt 154°) zurückerhalten.

3) Verhalten von α-Naphtylphenylketoxim gegen konzentrierte Schwefelsäure.

a.

Das Ketoxim wurde mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Es trat unter Gelbfärbung sofort Lösung ein. Nach fünfstündigem Stehen wurde mit Eiswasser verdünnt. Der ausgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen, letzterer gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten erhielt ich das Ketoxim vom Schmelzpunkt 154° unverändert wieder.

b.

Das Ketoxim wurde mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen und auf dem Wasserbade eine Stunde erhitzt. Nach zehntägigem Stehen wurde mit Eiswasser verdünnt. Der entstandene Niederschlag löste sich nicht im Wasser. Derselbe wurde mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhielt ich einen Körper, welcher in langen Nadeln krystallisierte und den Schmelzpunkt 160° hatte.

Mit Natriummetall zusammengeschmolzen war in der gelösten Schmelze auf Zusatz von Natriumprussidnatrium kein Schwefel nachzuweisen.

Wurde der Körper mit α-Naphtoësäure zusammengeschmolzen, so erniedrigte sich der Schmelzpunkt auf 140°.

Dagegen mit dem Umlagerungsprodukt resp. dem Anilid der α-Naphtoësäure zusammen, blieb der Schmelzpunkt konstant.

c.

Das Ketoxim (Schmelzpunkt 154°) wurde mit der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf

dem Wasserbade erhitzt. Nach 24stündigem Stehen, besonders auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser schied sich aus der Lösung ein Körper aus, welcher auf Thon gebracht, nicht fest erhalten werden konnte.

Die Lösung des Ketoxims in konzentrierter Schwefelsäure wurde nun mit Eiswasser verdünnt. Der zuerst sich ausscheidende Körper löste sich sofort wieder auf und man erhielt eine klare, farblose Lösung.

Es war hier die Annahme möglich, dass eine Sulfonsäureverbindung entstanden ist.

Es wurde daher das Baryumsalz hergestellt:

Die schwefelsaure Lösung wurde mit Barytwasser versetzt und bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet, um überschüssiges Baryumhydroxyd zu entfernen.

Die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit wurde filtriert. Beim Verdunsten der Lösung krystallisierte, besonders auf Zusatz von einigen Tropfen Alkohol, ein Körper aus, welcher keinen Schmelzpunkt lieferte; dagegen auf dem Platinblech verkohlte.

Der Körper war in Wasser sehr leicht löslich.

Die nun ausgeführte Baryumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2030 gr Substanz gaben 0,1007 gr schwefelsauren Baryt.

Das Resultat der Analyse stimmte mit der Annahme, dass hier das sulfonsaure Baryum des Anilids der α-Naphtoïsäure vorliegt, nicht überein.

Dagegen gab eine Berechnung für sulfanilsaures Baryum genau das Resultat der Analyse. Für sulfonilsaures Baryum wurde

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 28,48%	29,04%.

Um das Vorhandensein der Sulfanilsäure durch weitere Versuche festzustellen, wurde das oben dargestellte Baryumsalz in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Salzsäure

versetzt. Darauf wurde unter Kühlung Natriumnitrit zugesetzt. Nach einiger Zeit wurde mit Kalilauge übersättigt und β-Naphtollösung zugesetzt, wobei sofort Rotfärbung eintrat.

Damit dürfte wohl erwiesen sein, dass eine primäre Base vorliegt.

Das auf synthetischem Wege dargestellte sulfanilsaure Baryum (durch Behandeln von Sulfanilsäure mit $Ba(OH_2)$ und Sättigen mit CO_2) lieferte beim Verdunsten der wässrigen Lösung Krystalle, welche in ihren physikalischen Eigenschaften völlig mit dem oben erhaltenen Körper übereinstimmten.

Die nicht auf synthetischem Wege dargestellte Baryumverbindung wurde in Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Schwefelsäure behandelt. Es wurde von dem entstandenen Niederschlag abfiltriert und nach vorhergegangener Neutralisierung eingedampft. Beim Verdunsten der noch schwach sauren Lösung erhielt ich einen Körper, welcher alle Eigenschaften der Sulfanilsäure hatte.

Somit dürfte erwiesen sein, dass bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Ketoxim Zersetzung in α-Naphtoësäure und Anilin stattfindet. Das Anilin verbindet sich natürlich mit der vorhandenen konzentrierten Schwefelsäure zu Amidobenzolsulfosäure (Sulfanilsäure).

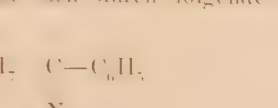
A) Acetyl-α-Naphtylphenylketoxim.

1 gr α-Naphtylphenylketoxim vom Schmelzpunkte 154° wurde mit 1 gr Essigsäureanhydrid und 1 gr Eisessig übergossen. Bei tüchtigem Schütteln trat nach einiger Zeit Reaktion ein. Die erhaltene Lösung wurde mit Wasser verdünnt. Der sich ausscheidende Körper wurde in Äther gelöst und mit Natriumcarbonatlösung behandelt. Nach dem Waschen und Trocknen des Äthers erhielt man beim Verdunsten desselben Krystalle, welche nach zweimaligem Um-

krystallisieren aus Äther Petroläther Mischung bei 113°—114° schmolzen.

Die Krystalle waren in Benzol leicht löslich, weniger leicht in Äther: sehr schwer löslich in Petroläther.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig (Gefriermethode) ergab folgende Resultate:

	Substanz	Lösungsm.	Erniedr.	Mol.-Gew.	Ber.
I.	0,1467	20	0,093	307	289
II.	0,2660	20	0,170	305	—
III.	0,3532	20	0,229	300	—

Die Analyse ergab:

0,1262 gr Substanz gaben 5,6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° C. und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{15}O_2N$:

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,84%	5,01%.

a) Verhalten des Acetylderivates gegen Natriumalkoholat.

Das Acetylderivat (Schmelzpunkt 113° - 114°) wurde mit Natriumalkoholat behandelt. Nach einer Stunde wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet. Der ausgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen und letzterer gewaschen und getrocknet.

Nach dem Verdunsten desselben wurde das Ketoxim vom Schmelzpunkte 154° zurück erhalten.

b) Verhalten des Acetylderivates gegen Salzsäure in ätherischer Lösung.

In die ätherische Lösung des Acetyl-α-Naphtylphenylketoxims wurde bis zur Sättigung trockene, gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach eintägigem Stehen wurde die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung behandelt.

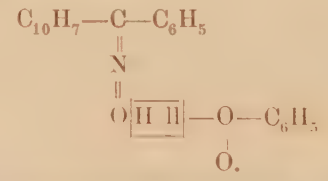
Nach dem Waschen und Trocknen des Äthers erhielt man beim Verdunsten desselben das Ketoxim vom Schmelzpunkte 154° wieder.

B) Benzoyl-α-Naphtylphenylketoxim.

Das aus dem Ketoxim vom Schmelzpunkte 154°, nach der schon im Anfang der Abhandlung beschriebenen Methode, dargestellte Benzoylderivat, zeigte nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 98°.

Der Körper krystallisierte in büschelförmigen Nadeln. Er ist in Äther löslich, wenn auch schwierig; sehr schwer in Petroläther.

Die Formel ist folgende:



Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig (Gefriermethode) ergab folgende Resultate:

Substanz	Lösungsm.	Erniedr.	Mol.-Gew.	Ber.
I. 0,0248	20	0,014	345	351
II. 0,0876	20	0,048	355	—
III. 0,1505	20	0,08	366	—

Die Analyse ergab:

0,1195 gr Substanz gaben 4,2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 741 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{17}O_2N$:

Berechnet:	Gefunden:
$N = 3{,}98\%$	$N = 4{,}01\%$.

a) Verhalten des Benzoylderivates gegen Natriumalkoholat.

Beim Behandeln des Benzoylderivates mit Natriumalkoholat erhielt ich nach der schon im Anfange der Abhandlung beschriebenen Methode das Ketoxim vom Schmelzpunkte 154° wieder.

b) Verhalten des Benzoylderivates gegen Salzsäure in ätherischer Lösung.

Das Benzoylderivat lieferte, bei derselben Behandlungsweise, wie sie bei dem Acetylderivat angegeben wurde, das Ketoxim vom Schmelzpunkte 154° wieder.

Oximierung von α-Naphtylphenylketon bei gewöhnlicher Temperatur.

Die im Anfange der Abhandlung vergeblich ausgeführten Versuche, das sterioisomere, labile α-Naphthylphenylketoxim zu erhalten, veranlassten mich zu folgenden weiteren Versuchen.

1. α-Naphtylphenylketoxim. Schmelzpunkt 115° 117°.

Gleiche Gewichtsmengen α-Naphtylphenylketon und Hydroxylaminchlorhydrat wurden mit 1,7 Teilen Kaliumhydroxyd in wässrig-alkoholischer Lösung einen Monat bei Zimmertemperatur digeriert. Die Lösung wurde darauf mit viel Wasser verdünnt und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Der ausgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen, letzterer gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten desselben erhielt ich einen Körper, welcher durch Reiben mit dem Glasstabe allmählich fest wurde. Derselbe

wurde aus Äther umkrystallisiert. Er zeigte den Schmelzpunkt 115° 117°. Dieser Körper verhielt sich ganz analog dem Ketoxim vom Schmelzpunkte 154°, nur war derselbe in Äther schwer löslich.

Mit dem Ketoxim (Schmelzpunkt 125° 154°) zusammengeschmolzen, zeigte er den Schmelzpunkt 118° 120°.

Um festzustellen, dass eine Oximierung stattgefunden hat, wurde folgender Versuch wieder ausgeführt:

Das Ketoxim (Schmelzpunkt 115°—117°) wurde in einigen Tropfen Alkohol gelöst und nun viel überschüssige Natronlauge zugegossen. Hiebei war die Flüssigkeit nur schwach getrübt: während bei absichtlich zugesetztem Keton eine starke milchige Trübung eintrat.

a) Verhalten des Ketoxims, Schmelzpunkt 115° 117°, gegen Salzsäure in ätherischer Lösung.

Der Körper vom Schmelzpunkte 115°—117°, welcher wohl das labile Ketoxim sein dürfte, wurde in Äther gelöst und in die ätherische Lösung bis zur Sättigung trockene, gasförmige Salzsäure eingeleitet. Darauf wurde mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, der Äther gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten desselben erhielt ich das Ketoxim vom Schmelzpunkte 150° 154°. Wurde dieser Körper mit dem Ketoxim Schmelzpunkt 154° zusammengeschmolzen, so erhielt man den Schmelzpunkt 152°—154°.

b) Umlagerung des Ketoxims Schmelzpunkt 115° 117°.

Das Ketoxim wurde nach der oben näher ausgeführten Beckmann'schen Umlagerung mit PCl_5 behandelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisierte ein Körper aus vom Schmelzpunkte 160°.

Derselbe zeigte mit Benznaphtalid zusammengeschmolzen, den Schmelzpunkt 130°. Mit dem Umlagerungsprodukt des

Ketoxims (Schmelzpunkt 154°) resp. dem Anilid der α Naphtoësäure zusammen, den Schmelzpunkt 160°.

Der Körper krystallisierte in schönen Nadeln und verhielt sich auch gegen Lösungsmittel analog dem Umlagerungsprodukt des Ketoxims (Schmelzpunkt 154°).

c) Acetylderivat des Ketoxims vom Schmelzpunkt 115°—117°.

1 gr Ketoxim wurde mit 1 gr Essigsäureanhydrid und 4 gr Eisessig zusammengeschüttelt, wobei der Körper in Lösung ging. Nach zweistündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Körper mit Äther aufgenommen.

Nach dem Waschen und Trocknen desselben erhielt ich beim Verdunsten einen Körper, welcher allmählig fest erhalten werden konnte. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt 102°—103°.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 113° und blieb beim Zusammenschmelzen mit Acetyl-α-Naphtylphenylketoxim (Schmelzpunkt 113°—114°) konstant.

α) Verhalten des Acetylderivates gegen Natriumalkoholat.

Das Acetylderivat (Schmelzpunkt 113°) wurde mit Natriumalkoholat behandelt und nach zweistündigem Stehen die Lösung mit Wasser verdünnt und bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet. Der ausgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung wurde das Ketoxim vom Schmelzpunkte 154° wieder erhalten.

d) Benzoylderivat des Ketoxims vom Schmelzpunkte 115°—117°.

Das Ketoxim (Schmelzpunkt 115°—117°) wurde in wenig Alkohol gelöst und mit überschüssiger Kalilauge versetzt. Darauf wurde die molekulare Menge Benzoylchlorid zugesetzt

und tüchtig geschüttelt. Nach zweistündigem Stehen wurde der ausgeschiedene Körper mit Äther aufgenommen, letzterer gewaschen und getrocknet. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhielt ich einen Körper vom Schmelzpunkte 111° bis 112°.

Dieser mit dem Benzoylderivat vom Schmelzpunkte 98° zusammengeschmolzen, lieferte den Schmelzpunkt 98°–99°.

a) **Verhalten des Benzoylderivates gegen Natriumalkoholat.**

Das Benzoylderivat Schmelzpunkt 111°–112° wurde mit Natriumalkoholat behandelt. Die erhaltene Lösung wurde nach zweistündigem Stehen mit Wasser verdünnt und bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet. Der ausgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten desselben erhielt ich das Ketoxim vom Schmelzpunkte 154°.

Das aus dem Ketoxim vom Schmelzpunkte 125°–154° dargestellte Benzoylderivat schmolz bei 109°–111°. Wurde dieses mit dem Benzoylderivat Schmelzpunkt 111°–112° zusammengeschmolzen, so erhielt ich den Schmelzpunkt 96° bis 110°.

Die hier ausgeführten Versuche mit dem labilen α-Naphtylphenylketoxim (Schmelzpunkt 115°–117°) zeigen, dass dasselbe sich sehr leicht in das höher schmelzende, stabile umwandelt.

Schon aus dem Verhalten des niederschmelzenden Ketoxims gegen Salzsäure zeigte sich diese Eigenschaft. Ebenso bei Darstellung des Acetylderivates.

Bei der Umlagerung mit PCl_5 dürfte die Anwesenheit der vorhandenen Salzsäure genügen, das labile in das stabile Ketoxim umzuwandeln und dementsprechend erhielt ich dessen Umlagerungsprodukt, das Anilid der α-Naphtylessigsäure.

Das Benzoylderivat, dessen Darstellung in alkalischer Lösung vor sich geht, zeigte allerdings einen von dem des Benzoylderivates (Schmelzpunkt 98°) verschiedenen Schmelz-

punkt. Doch wurde auch hier beim Verseifen mit Natriumalkoholat das stabile Ketoxim wieder erhalten.

Phenylsulfonderivat des α-Naphtylphenylketoxims (Schmelzpunkt 154°).

Zur Darstellung des Phenylsulfonderivates wurde α-Naphtylphenylketoxim (Schmelzpunkt 151°) in einer hinreichen Menge Äther gelöst und Natronlauge zugesetzt. Das Gemisch wurde mit der molekularen Menge Benzolsulfochlorid tüchtig geschüttelt. Es trat hiebei Erwärmung ein. Die gelb-grün gefärbte ätherische Lösung wurde nach vorherigem Waschen zum Verdunsten gebracht, wobei sich beinahe farblose Krystalle ausschieden. Dieselben wurden aus Äther zweimal umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt 109°.

Der Körper lieferte schöne Krystalle: dieselben waren in Benzol leicht löslich, schwieriger in Äther, sehr schwer in Petroläther.

Dass eine Schwefelverbindung vorlag, konstatierte ich durch folgende Reaktion:

Die Substanz wurde mit metallischem Natrium erhitzt und das gebildete Schwefelnatrium mit Wasser ausgekocht. Beim Versetzen dieser Lösung mit Nitroprussidnatrium trat sofort stark violette Färbung ein.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (Gefriermethode) ergab folgende Resultate:

Substanz	Lösungsm.	Erniedr.	Mol.-Gew.	Ber.
I. 0,1338	20	0,088	380	387
II. 0,2485	20	0,164	381	—
III. 0,3235	20	0,211	383	—

Die Analyse ergab nach der Brügelmann'schen Methode (durch Verbrennen des Körpers im Sauerstoffstrome über Ätzkalk) folgendes Resultat:

0,30035 gr Substanz gaben 0,1762 gr Baryumsulfat

Berechnet für $C_{23}H_{17}O_3NS$:

Berechnet:	Gefunden:
$S = 8{,}26\%$	$8{,}05\%$.

Der Vorgang erklärt sich durch folgende Formel:

$$C_{10}H_7—C—C_6H_5$$
$$\|$$
$$N$$
$$OH\ Cl|O_2S\cdot C_6H_4.$$

a) Verhalten des Phenylsulfonderivates gegen Natriumcarbonat.

Kocht man Phenylsulfon-α-Naphtylphenylketoxim mit Natriumcarbonatlösung einige Zeit, so erhält man, nachdem man in Äther aufgenommen, letzteren gewaschen und getrocknet, beim Verdunsten desselben einen in feinen Nädelchen krystallisierenden Körper vom Schmelzpunkte 160°. Derselbe zeigte, mit dem Anilid der α-Naphtalinsäure zusammengeschmolzen, konstanten Schmelzpunkt.

b) Verhalten des Phenylsulfonderivates gegen Natriumalkoholat.

Phenylsulfon-α-Naphtylphenylketoxim wurde bei Zimmertemperatur mit Natriumalkoholat einige Zeit geschüttelt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet.

Der ausgeschiedene Körper gab, mit Äther aufgenommen, nach dem Waschen und Trocknen desselben, beim Verdunsten der ätherischen Lösung einen Schmelzpunkt von 144°—149°.

Wurde dieser Körper mit dem Keton (Schmelzpunkt: 154°) zusammengeschmolzen, so trat Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 147°—154° ein. Dagegen mit dem Anilid der α-Naphtalinsäure zusammengeschmolzen, trat der Schmelzpunkt auf 130°.

Wurde obiger Versuch, anstatt bei Zimmertemperatur, auf dem Wasserbade ausgeführt, so erhielt ich einen Körper vom Schmelzpunkt 144°—147°, welcher sich ganz analog wie der obige Körper gegen Ketoxim und Anilid verhielt.

Diese Versuche gaben mir Veranlassung, Natriumalkoholat ebenfalls nur bei Zimmertemperatur auf Phenylsulfonbenzophenonoxim einwirken zu lassen; da bei ähnlichen Versuchen das Anilid sich gebildet hatte.

Doch erhielt ich auch in diesem Falle unter den oben angeführten Bedingungen Benzophenonoxim wieder.

c) Verhalten des Phenylsulfonderivates gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Phenylsulfon-α-Naphthylphenylketoxim wurde mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Es trat unter Gelbfärbung Lösung ein. Nach zweistündigem Stehen wurde in Eiswasser gegossen. Der dabei ausgeschiedene Körper wurde mit Äther aufgenommen, letzterer gewaschen und getrocknet.

Beim Verdunsten schied sich einen Körper vom Schmelzpunkte 160°, welcher mit dem Anilid der α-Naphthalsäure zusammengeschmolzen, konstant blieb, so dass Identität vorhanden sein dürfte.

d) Verhalten des Phenylsulfonderivates gegen alkoholisches Ammoniak.

Das Phenylsulfonderivat wurde in geschlossenem Rohre mit alkoholischem Ammoniak vom Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die entstandene Lösung wurde eingedunstet. Der zurückbleibende gelbliche halbkrystallinische Körper wurde in wenigen Tropfen absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig mit wasserfreiem Äther versetzt, so dass keine Ausscheidung erfolgte. Nach einigen Stunden hatten sich schöne Krystalle ausgeschieden. Dieselben zeigten schon in ihrem Äussern verschiedene Gestalt.

Während sich am Boden der Krystallisationsschale mehr warzenförmige Krystalle ausgeschieden hatten, besass der an den Wandungen auskrystallisierende Körper die Form von schönen Nädelchen. Durch Umkrystallisieren konnte ich den in Nadeln krystallisierenden Körper rein erhalten.

Derselbe hatte den Schmelzpunkt 158°.

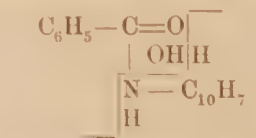
Wurde dieser Körper mit dem Umlagerungsprodukt resp. dem Anilid der α-Naphtoësäure zusammengeschmolzen, so zeigte das Gemisch den Schmelzpunkt 139°, dagegen mit dem Naphthalid der Benzoesäure zusammen, blieb der Schmelzpunkt (bei 158°) konstant.

Zur genaueren Identifizierung des Körpers wurde im geschlossenen Rohre bei 180° mit konzentrierter Salzsäure vier Stunden erhitzt. Beim Eindunsten der salzsauren Lösung erhielt ich einen Körper, welcher mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag gab.

Die salzsaure, alkoholische Lösung wurde mit einer Spur Natriumnitrit versetzt. Es bildete sich hiebei ein roter Azofarbstoff, während bei Anwesenheit von Anilin nur eine Gelbfärbung eingetreten wäre.

Der Körper wurde ausserdem mit Kalilauge übergossen. Es entstand dabei der eigentümliche fäkalartige Geruch von α-Naphtylamin. Durch die hier oben ausgeführten Versuche dürfte wohl erwiesen sein, dass der Körper vom Schmelzpunkte 158° mit Benznaphthalid identisch ist und durch konzentrierte Salzsäure in Benzoesäure und α-Naphtylamin gespalten wurde.

Nachstehende Formel erklärt den Vorgang:



Bei dem Spaltungsversuche des Phenylsulfonderivates mit alkoholischem Ammoniak erhielt ich ausser dem Körper 158°

beim öfteren Umkrystallisieren einen Körper vom Schmelzpunkte 175°—176°.

Zur genaueren Untersuchung des Körpers vom Schmelzpunkte 175°—176° wurde er zunächst mit Natriummetall zusammengeschmolzen, und durch Zusatz von Nitroprussidnatrium zur gelösten Schmelze Schwefel nachgewiesen. Der Körper wurde sodann mit Natriumcarbonatlösung einige Zeit gekocht. Die Substanz schmolz zu Ölkügelchen zusammen. Mit Äther ausgezogen, erhielt ich beim Verdunsten desselben einen Körper vom Schmelzpunkte 110°, welcher die Nitroprussidreaktion auf Schwefel nicht mehr gab.

Der Körper war in Salzsäure löslich und wurde durch Kalilauge wieder ausgeschieden. In salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt und nach einiger Zeit mit Kalilauge übersättigt, entstand auf Zusatz von β-Naphtollösung eine schwache Rotfärbung, so dass hier vielleicht eine primäre Base vorliegt. Leider war die vorhandene Substanzmenge eine geringe, so dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

Zur Vergleichung mit dem Körper vom Schmelzpunkte 175°—176° wurde die Sulfonverbindung des Benznaphtalids auf ähnliche Weise herzustellen versucht, wie es Witt und Schmitt[1] bei analogen Körpern ausgeführt haben.

a.

Benznaphtalid wurde mit trockenem Natriumacetat gemischt und mit der molekularen Menge Benzolsulfochlorid auf dem Wasserbade bei möglichstem Abschluss von Feuchtigkeit zwei Stunden erhitzt. Es wurde mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erhielt ich Benznaphtalid wieder.

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 27, 2375..

b.

Bei einem weiteren Versuche das Sulfonderivat herzustellen, wurde Benznaphtalid nach einem von Hepp[1] angegebenen Verfahren in wasserfreiem, gereinigten Xylol gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natrium versetzt und einige Stunden bei möglichstem Abschluss von Feuchtigkeit erhitzt. Hierauf wurde die molekulare Menge Benzolsulfochlorid zugesetzt. Nach dreistündigem Kochen am Rückflusskühler, erhielt ich beim Verdunsten des Xylols einen Körper, welcher keinen Schmelzpunkt lieferte und auf dem Platinblech verkohlte.

Zur Vergleichung mit dem Körper vom Schmelzpunkte 110°, welcher aus dem 175°—176° schmelzenden erhalten wurde, stellte ich Benzenylnaphtylamidin her:

Benzonitril und salzsaures α-Naphtylamin wurden im geschlossenen Rohre bei 200° 22 Stunden erhitzt. Mit Alkohol ausgezogen, krystallisierte beim Verdunsten desselben ein Körper aus, welcher umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 141° lieferte. Die physikalischen Eigenschaften dieses Körpers stimmten vollständig mit dem schon von Bernthsen[2] dargestellten überein.

Zur weiteren Vergleichung mit dem Körper vom Schmelzpunkte 140° wurde Naphtylphenylamidin hergestellt:

α-Naphtonitril wurde mit salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohre bei 200° 24 Stunden erhitzt. Nach dem Ausziehen mit Alkohol und Umkrystallisieren wurde ein Körper vom Schmelzpunkt 152° erhalten.

Bei dem Spaltungsversuche des Phenylsulfonderivates mit alkoholischem Ammoniak erhielt ich einen dritten Körper, welcher beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigte und na-

1) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 10, 328.
2) Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. 1757.

türlich keinen Schmelzpunkt besitzt. Beim Übergießen mit Kalilauge, konnte deutlich Ammoniak nachgewiesen werden.

Unter der Annahme, dass hier benzolsulfonsaures Ammonium vorlag, wurde das Barymsalz hergestellt.

Der Körper wurde mit Barytwasser behandelt und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Darauf wurde zum Kochen erhitzt und filtriert. Beim Eindunsten der wässrigen Flüssigkeit krystallisierte auf Zusatz von einigen Tropfen Alkohol ein Körper aus, welcher auf dem Platinblech verkohlte und mit Nitroprussidnatrium eine deutliche Schwefelreaktion ergab. Der Körper war in Wasser sehr leicht löslich und bildete schöne, glänzende Kryställchen.

Zur Vergleichung wurde auf synthetische Weise benzolsulfonsaures Baryum hergestellt. Dasselbe, auf ähnliche Weise wie oben durch Behandeln von Benzolsulfosäure mit Barytwasser gewonnen, zeigte in seinen gesamten physikalischen Eigenschaften vollständige Übereinstimmung. Es wäre hiemit festgestellt, dass hier benzolsulfonsaures Ammonium vorliegt.

In der vorliegenden Abhandlung wurden folgende wesentliche Ergebnisse erzielt:

Es wurde zunächst ein α-Naphtylphenylketoxim hergestellt. Es zeigte sich hier deutlich, dass zwei verschiedene stereoisomere Ketoxime vorliegen, von welchen das hoch schmelzende stabile [illegible] nicht erhalten werden konnte, während das niedrig schmelzende labile [illegible] von dem stabilen zu trennen ist.

Aus dem stabilen Ketoxim wurden die Benzoyl- und Acetylderivate hergestellt, welche gut krystallisierende, haltbare Verbindungen lieferten.

Dagegen besitzt das niedrig schmelzende labile Ketoxim an und für sich schon die Eigenschaft sich in das höher schmelzende umzuwandeln und dasselbe scheint auch bei den Benzoyl- und Acetylderivaten der Fall zu sein.

Aus den Acetyl- und Benzoylderivaten der beiden isomeren Ketoxime wurde mit Natriumalkoholat stets das hoch schmelzende (stabile) Ketoxime erhalten.

Bei der Beckmann'schen Umlagerung wurde ebenfalls aus beiden Ketoximen das Anilid der α-Naphtholsäure gewonnen.

Das Phenylsulfonderivat des stabilen Ketoxims ist ebenfalls eine haltbare, wohl krystallisierende Verbindung. Mit Natriumcarbonat erfolgte eine Umlagerung in das Anilid der α-Naphtoësäure. Dagegen trat bei Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Phenylsulfonderivat die Abspaltung des Ketoxims ein.

Zugleich sei hier bemerkt, dass dieser Versuch in der Kälte bei Phenylsulfonbenzophenonoxim wieder das Oxim und nicht das Umlagerungsprodukt lieferte.

Bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das Phenylsulfonderivat wurde das Umlagerungsprodukt resp. Anilid der α-Naphtoësäure erhalten.

Wesentlich verschieden war die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Phenylsulfonderivat. Hier bildete sich Benznaphtalid, welches durch konzentrierte Salzsäure in α-Naphtylamin und Benzoesäure gespalten wurde.

Das stabile Ketoxim selbst zeigte bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak keine Veränderung.

Bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das stabile Ketoxim wurde das Umlagerungsprodukt = Anilid der α-Naphtoësäure erhalten.

Bei einem weiteren Versuche dagegen wurde das stabile Ketoxim durch konzentrierte Schwefelsäure direkt in Anilin und α-Naphtoësäure gespalten, von denen ersteres als Sulfanilsäure nachgewiesen wurde.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Beckmann, für die liebenswürdige Unterstützung, sowie für das stets bezeugte Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 19. September 1866 in Ravensburg als Sohn des Bierbrauereibesitzers Karl Lauterwein geboren, besuchte ich, Rudolph Wilhelm Karl Lauterwein, katholischer Konfession, in Ulm die Realschule und später das Realgymnasium. Um mich der Pharmazie widmen zu können, absolvierte ich in Ulm eine dreijährige Lehrzeit und konditionierte nach bestandenem Apothekergehilfenexamen in Karlsruhe und Leipzig. Nach Verlauf der Konditionszeit diente ich unter der Waffe als Einjährig-Freiwilliger in Ulm und besuchte nach Beendigung der Militärdienstzeit die Universität München. Nach drei Semestern bestand ich daselbst das pharmazeutische Staatsexamen und war darauf in Berlin und Heilbronn als Apotheker thätig. Im Winter-Semester 1893/94 bezog ich die Universität Erlangen und führte dort vorstehende Arbeit aus, auf Grund deren ich am 1. Mai 1895 promovierte.